

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-226785

(43)Date of publication of application : 17.08.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 02-419030

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 29.12.1990

(72)Inventor : TAMURA REIJI
OTA NORIO(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND INFORMATION RECORDING
PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical information recording medium having good recording characteristics, a capability of reproducing information by a CD player, and superior resistance to environment by selecting a recording material.

CONSTITUTION: A recording layer is made of an alloy mainly composed of at least one element selected out of an element group (Ge, Si, Sn) and at least one element selected out of an element group (Au, Ag, Al, Cu).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-226785

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/00	N	9195-5D		
7/24	A	7215-5D		
	B	7215-5D		
		8305-2H		
			B 4 1 M 5/26	X
			審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)	

(21) 出願番号 特願平2-419030

(22) 出願日 平成2年(1990)12月29日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 田村 礼二

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 太田 憲雄

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

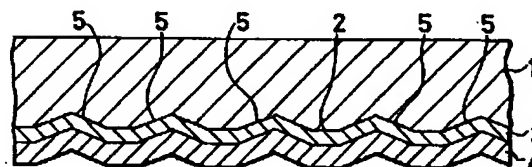
(74) 代理人 弁理士 武 顕次郎

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体および情報の記録再生方法

(57) 【要約】

【目的】 記録材料を選択することによって、記録特性が良好で、CDプレーヤで情報の再生ができ、かつ耐環境性に優れた光情報記録媒体を得る。

【構成】 [Ge, Si, Sn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金から記録層を形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の信号面に、少なくとも記録層を含む薄膜を担持してなる光情報記録媒体において、上記基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金からなる記録層を形成したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 基板の信号面に、少なくとも記録層を含む薄膜を担持してなる光情報記録媒体において、上記基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される2層以上の積層体からなる記録層を形成したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項3】 請求項1または2記載において、上記基板側から見て上記記録層の背面側に、当該記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層を積層したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項4】 請求項1または2記載において、上記基板側から見て上記記録層の背面側に、無機材料からなる中間層と、上記記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層とを順次積層したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項5】 基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金からなる記録層が形成された光情報記録媒体に記録用放射線ビームを照射し、その熱によって上記記録層の記録用放射線ビーム照射部の原子配列を変化させ、かつ該部下地の基板または熱変形層を変形させて情報の記録を行い、また、上記原子配列の変化および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うことを特徴とする情報の記録再生方法。

【請求項6】 基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜との2層以上の積層体からなる記録層が形成された光情報記録媒体に記録用放射線ビームを照射し、その熱によって上記記録層の記録用放射線ビーム照射部を溶解して混合させ、かつ該部下地の基板又は熱変形層を変形させて情報の記録を行い、また、上記記録

層の混合部および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うことを特徴とする情報の記録再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーザ光や電子線等の放射線エネルギーによって、例えば映像や音声などのアナログ信号をFM変調したものや、電子計算機の手データ、それにファクシミリ信号やデジタルオーディオ信号などのデジタル情報を、リアルタイムで記録することが可能な光情報記録媒体、およびそれを用いた情報の記録再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、基板上にヒートモード記録材料よりなる薄膜（記録層）を担持し、放射線の光熱作用によって情報の追記を可能にした光情報記録媒体が知られている。

【0003】放射線によって薄膜に記録を行う記録原理は種々あり、Te, Biなどを主成分とした金属層やシアニンなどの色素層からなる記録薄膜の変形、昇華、蒸発などによる記録、Te-Ge系、As-Te-Ge系、Te-O系などの相転移（相変化ともいう）、フォトダークニングなど原子配列変化による記録などが知られている。

【0004】一方、予め情報が記録されており、放射線による情報の記録、消去を行わない再生専用の光情報記録媒体が、オーディオ部門や映像部門などで広く普及している。CD（コンパクトディスク）はオーディオ部門で普及している再生専用の光情報記録媒体の代表的なものであり、ビデオディスクは映像部門で普及している再生専用の光情報記録媒体の代表的なものである。これら再生専用の光情報記録媒体における再生信号の仕様は、例えばCDフォーマットとして規格化されている。

【0005】さらには、情報の追記が可能でCDプレーヤで情報の再生が可能な光情報記録媒体（追記型CD）や、同じく情報の追記が可能でビデオディスクプレーヤで情報の再生が可能な光情報記録媒体（追記型ビデオディスク）の開発が盛んに行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記追記型CDや追記型ビデオディスクを実用化するためには、反射率や記録した情報の信号変調度などを、各プレーヤが要求する条件を満たすようにする必要がある。例えば追記型CDについていえば、反射率が70%以上、11T信号記録時の信号変調度が60%以上などの条件を満たさなくてはならない。

【0007】上記した従来の記録可能な光情報記録媒体に使用される記録材料は、高い記録感度を得るため、照射される放射線が効率よく吸収され、反射率が低くなるように設定されているために、CDプレーヤやビデオ

3

ィスクプレーヤでの情報の再生が不可能である。また、光情報記録媒体を従来のCDと同様に単板構造に形成すると、特に耐環境性に優れることが要求されるが、従来の追記型の記録材料はいずれも耐環境性に難点があり、この点からも追記型CDとして用いることは不適である。

【0008】本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであって、記録特性が良く、CDプレーヤもしくはビデオディスクプレーヤでの再生が可能で、かつ耐環境性に優れた光情報記録媒体、および当該光情報記録媒体に対する情報の記録再生方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成するため、基板の信号面に、少なくとも記録層を含む薄膜を担持してなる光情報記録媒体において、上記基板の信号面に、直接または耐熱性が上記基板より低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金からなる記録層を形成した。

【0010】また、他の手段として、上記と同様の光情報記録媒体において、上記基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とを2枚以上重ねた積層体からなる記録層を形成した。

【0011】なお、基板が比較的耐熱性の低いプラスチック材料によって形成される場合には、上記記録層は基板の信号面に直接形成され、基板がガラスなどのセラミック材料や比較的耐熱性の高いプラスチック材料によって形成される場合には、上記記録層は基板の信号面に形成された熱変形層上に積層される。

【0012】また、多重干渉効果によって高い反射率を得るため、基板側から見て記録層の背面側に、当該記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層を積層することもできる。この反射率の高い反射層材料としては、Au, Alなども有効である。

【0013】さらには、より高い多重干渉効果を得るとともに、熱の拡散を防いで記録感度を高めるため、基板側から見て記録層の背面側に、無機材料からなる中間層と、上記記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層とを順次積層することもできる。

【0014】情報の記録再生方法については、基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Au, A

4

g, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金からなる記録層が形成された光情報記録媒体に、記録用放射線ビームを照射し、その熱によって上記記録層の記録用放射線ビーム照射部の原子配列を変化させ、かつ該部下地の基板または熱変形層を変形させて情報の記録を行い、また、上記記録層の原子配列の変化および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うといった方式をとる。

【0015】また、他の手段として、基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、

〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とからなる2層以上の積層体からなる記録層が形成された光情報記録媒体に、記録用放射線ビームを照射し、その熱によって上記記録層の記録用放射線ビーム照射部を溶融して混合させ、かつ該部下地の基板または熱変形層を変形させて情報の記録を行い、また、上記記録層の混合部および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うといった方式をとる。

【0016】

【作用】〔Ge, Si, Sn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素（以下、これをA群元素という）と〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素（以下、これをB群元素という）とが適当な比率で存在する合金は、70%以上の反射率を持つ。また、この合金は共晶組織を持ち、融点が比較的低いので、記録感度が良好であるばかりでなく、原子配列変化、例えば非晶質相から結晶質相への変化などを高速で行うことができる。さらには、この合金は、耐環境性特に耐食性に優れる。よって、追記型CDもしくは追記型ビデオディスクに好適な記録層となり得る。

【0017】一方、上記A群元素を主成分とする薄膜とB群元素を主成分とする薄膜を積層しても、70%以上の反射率と、高い耐環境性を持たせることができる。また、記録時の光熱によって上記両方の薄膜を溶融して合金化すると、各薄膜が単独で存在する場合に比べて反射率が変化する。よって、追記型CDもしくは追記型ビデオディスクに好適な記録層となり得る。

【0018】また、記録用放射線ビームを照射することによって記録層の原子配列を変化させ、かつ該部下地の基板または熱変形層を変形させて情報の記録を行い、また、上記原子配列の変化および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うと、記録層の原子配列のみを変化させることによって情報を記録する場合に比べて、記録部の反射率変化を格段に大きくすることができるので、

良好な再生特性を得ることができる。

【0019】記録用放射線ビームを照射することによってA群元素を主成分とする薄膜とB群元素を主成分とする薄膜を溶融して混合させ、かつ該部下地の基板または熱変形層を変形させて情報の記録を行い、また、上記記録層の混合および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行う場合も同様である。

【0020】

【実施例】本発明の第1実施例を、図1～図3によって説明する。図1は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図、図2は平面図、図3は本例の光情報記録媒体を用いた情報の記録再生方法を示す説明図である。

【0021】図1に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1の信号面2に、基板1側より、記録層3と保護層4とを順次積層してなる。

【0022】基板1は、例えばポリカーボネート、ポリオレフィン、エポキシ、アクリルなど、比較的熱変形しやすい透明なプラスチック材料をもって、所望の形状および寸法に形成される。

【0023】信号面2には、光ビームスポットを案内するための案内溝やヘッダー信号を表すプリビット列などの信号パターン5が微細な凹凸状に形成される。上記信号パターン5は、図2に示すように、基板1と同心の渦巻状もしくは同心円状に形成される。

【0024】記録層3は、[Ge, Si, Sn]元素群から選択された少なくとも1種類の元素(A群元素)と、[Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素(B群元素)とを主成分とする合金にて形成される。

【0025】もちろん、添加元素として、例えばTi, Co, Fe, Ni, Sc, Ta, V, Cr, Mn, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Te, Se, Sb, S, Hg, As, B, C, N, P, O, ハロゲン元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アクチニド元素、ランタニド元素、不活性ガス元素などのうちの少なくとも1元素を含んでも良い。

【0026】上記各元素のうち、Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Feは、半導体レーザー光などの長波長光の吸収を容易にして記録感度を高める効果を持ち、また高速結晶化を可能にする。Te, Se, Sb, Sは、非晶質状態の安定性を増し、かつ耐酸化性を向上させる効果を持つ。Ti, ハロゲン元素、アルカリ金属元素は、結晶化速度を向上させ、かつ非晶質状態の安定性を増す効果を持つ。N, O, Arは、非晶質状態の安定性を増す効果を持つ。また、希土類元素などは、結晶化温度を高めるなどの役割を果させ得る。

【0027】上記記録材料のうちでは、[GeまたはSn]のうちの少なくともいずれか一方の元素とAlとを主成分とする合金であって、その膜厚方向の平均組成が下記の一般式にて表されるものが特に好ましい。 $Si_x MA_a MB_b MC_c MD_d$ ただし、MAは上記B群元素[Au, Ag, Cu, Al]から選択された少なくともいずれか一つの元素、MBは[Te, Se, S]元素群から選択された少なくともいずれか一つの元素、MCは[B, C, P]元素群から選択された少なくともいずれか一つの元素、MDは上記Si(ケイ素)およびMA, MB, MCで表される元素以外の元素である。上記MDで表される元素としては、例えばTi, Pd, Ta, W, Ir, Sc, Y, Ta, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Sb, Hg, As, Ge, Sn, N, O, ハロゲン元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アクチニド元素、ランタニド元素、不活性ガス元素などの各元素を挙げることができる。

【0028】上記の一般式における添字x, a, b, c, dは各成分の含有率を示し、下記の範囲に設定することができる。ただし、単位は原子%である。

【0029】 $5 \leq x \leq 70$

$30 \leq a \leq 95$

$0 \leq b \leq 30$

$0 \leq c \leq 30$

$0 \leq d \leq 30$

なお、各成分の含有率を下記の範囲に設定すると、より好ましい結果を得ることができる。

【0030】 $7 \leq x \leq 68$

$32 \leq a \leq 93$

$0 \leq b \leq 20$

$0 \leq c \leq 20$

$0 \leq d \leq 20$

また、各成分の含有率を下記の範囲に設定すると、特に好ましい結果を得ることができる。

【0031】 $10 \leq x \leq 65$

$35 \leq a \leq 90$

$0 \leq b \leq 7$

$0 \leq c \leq 7$

$0 \leq d \leq 7$

さらには、 $0 \leq b < 5$ 、 $0 \leq c < 5$ 、 $0 \leq d < 5$ であれば、最も好ましい。

【0032】上記の各組成において、MAで表される元素がAg, Al, Cuのうちの少なくとも1元素である場合には、耐食性の面から $1 \leq b + c + d \leq 20$ とすることがより好ましく、さらに、 $1 \leq b + c + d \leq 7$ とすることが特に好ましい。

【0033】また、記録層3内における各成分の分布は、均一であっても良いし、膜厚方向に濃度勾配を有していても良い。例えば、Se, Sb, Sについては、記

録層3の表層部により多く分布させた方が好ましい。

【0034】保護層4は、例えばAlN、Al₂O₃、SiN、SiO₂などの無機材料、または光硬化性樹脂などの有機材料をもって形成される。

【0035】以下、図3により、上記第1実施例の光情報記録媒体を用いた情報の記録再生方法について説明する。

【0036】図3に示すように、CDフォーマットなどの所定の方式で信号変調された記録用放射線ビーム6を上記記録層3に合焦すると、その光エネルギーが上記記録層3によって熱エネルギーに変換され、その熱によって上記記録層3の記録用放射線ビーム照射部7の原子配列を変化されるとともに、該部下地の基板1が熱変形8されて情報の記録が行われる。したがって、上記原子配列の変化および上記基板1の熱変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うことができる。なお、情報の記録は、案内溝上に行うこともできるし、相隣接する案内溝の間の平坦部に行うこともできる。ただし、蓄熱効果が顕著で、記録層3の原子配列を速やかに変化させ、かつ基板1に大きな熱変形を生じさせることができるため、溝上に記録する方がより記録再生特性を高める上で有利である。

【0037】かように、上記第1実施例の光情報記録媒体は、記録層3の原子配列を変化させるのみならず、基板1を熱変形させることによって情報を記録するので、大きな信号変調度を得ることができる。

【0038】次に、本発明の第2実施例を、図4および図5によって説明する。図4は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図であり、図5は記録再生原理を示す説明図である。

【0039】図4に示すように、本例の光情報記録媒体は、記録層3が、A群元素を主成分とする第1の薄膜3aとB群元素を主成分とする第2の薄膜3bとから構成されている。その他については、上記第1実施例と同じであり、重複を避けるため、説明を省略する。

【0040】図5により、上記第2実施例の光情報記録媒体を用いた情報の記録再生方法について説明する。

【0041】図5に示すように、CDフォーマットなどの所定の方式で信号変調された記録用放射線ビーム6を上記記録層3に合焦すると、その光エネルギーが上記記録層3によって熱エネルギーに変換され、その熱によって上記記録層3を構成する第1の薄膜3aおよび第2の薄膜3bが融解し、互いに混合しあう。また、その熱によって、記録用放射線ビーム照射部7の下地の基板1が熱変形8されて情報の記録が行われる。したがって、薄膜3a、3bの混合、それに上記基板1の熱変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うことができる。

【0042】第2実施例の光情報記録媒体も、上記第1実施例の光情報記録媒体と同様の効果がある。

【0043】次に、本発明の第3実施例を、図6によって説明する。図6は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【0044】図6に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1と記録層3との間に、基板1よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層11が設けられている。本例の光情報記録媒体は、基板材料として、ガラスや熱硬化性樹脂などの耐熱性が高い材料を用いた場合に特に効果がある。熱変形層11を形成する物質としては、熱可塑性樹脂が特に好適である。

【0045】なお、図6においては、記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。その他については、上記第1、第2実施例と同じであり、重複を避けるため、説明を省略する。

【0046】第3実施例の光情報記録媒体も、上記第1、第2実施例の光情報記録媒体と同様の効果がある。

【0047】次に、本発明の第4実施例を、図7によって説明する。図7は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【0048】図7に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1側から見て記録層3の背面側に、光吸収層12が設けられている。

【0049】なお、図7においては、記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。その他については、上記第1、第2実施例と同じであり、重複を避けるため、説明を省略する。

【0050】第4実施例の光情報記録媒体は、記録層3の背面側に光吸収層12を設けたので、発熱量が大きく、記録感度をより向上させる効果がある。

【0051】次に、本発明の第5実施例を、図8によって説明する。図8は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【0052】図8に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1側から見て記録層3の背面側に、反射層13が設けられている。反射層13を形成する物質としては、Au、Ag、Alなどの金属材料が特に好適である。

【0053】なお、図8においては、記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。その他については、上記第1、第2実施例と同じであり、重複を避けるため、説明を省略する。

【0054】第5実施例の光情報記録媒体は、記録層3の背面側に反射層13を設けたので、記録層3と反射層13との間で多重干渉効果を生じ、より高い反射率を得ることができる。

【0055】次に、本発明の第6実施例を、図9によって説明する。図9は本例に係る光情報記録媒体の要部断

面図である。

【0056】図9に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1側から見て記録層3の背面側に、中間層14と反射層12とが順次積層されている。

【0057】中間層14の例を挙げると、Ce, La, Si, In, Al, Ge, Pb, Sn, Bi, Te, Ta, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Wよりなる群より選ばれた少なくとも1元素の酸化物、Cd, Zn, Ga, In, Sb, Ge, Sn, Pb, Biよりなる群より選ばれた少なくとも1元素の硫化物またはセレン化物、Mg, Ce, Caなどの弗化物、Si, Al, Ta, Bなどの窒化物、B, Siなどの炭化物、Tiなどのホウ化物、ホウ素、炭素よりなるものであって、例えば主成分がCeO₂, La₂O₃, SiO, SiO₂, In₂O₃, Al₂O₃, GeO, GeO₂, PbO, SnO, SnO₂, Bi₂O₃, TeO₂, Ta₂O₅, Sc₂O₃, Y₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Cr₂O₃, WO₂, WO₃, CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, In₂S₃, In₂Se₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, GeS, GeSe, GeSe₂, SnS, SnS₂, SnSe, SnSe₂, PbS, PbSe, Bi₂Se₃, Bi₂S₃, MgF₂, CeF₃, CaF₂, TaN, Si₃N₄, AlN, BN, Si, TiB₂, B₄C, SiC, B, Cのうちの二者に近い組成を持ったもの、およびこれらの混合物である。

【0058】これらのうち、硫化物では、ZnSに近いものが、屈折率が適当な大きさと膜が安定である点で好ましい。窒化物では、表面反射率があまり高くなく、膜が安定かつ強固である点で、TaN, Si₃N₄, AlN（窒化アルミニウム）、またはAlSiN₂に近い組成のものが好ましい。酸化物では、Y₂O₃, Sc₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, SiO, Ta₂O₅, In₂O₃, Al₂O₃, SnO₂, SiO₂に近い組成のものが好ましい。Siの水素を含む非晶質も好ましい。

【0059】反射層12を形成する物質としては、上記第5実施例と同様に、Au, Ag, Alなどの金属材料が用いられる。

【0060】なお、図9においては、記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。その他については、上記第1、第2実施例と同じであり、重複を避けるため、説明を省略する。

【0061】第6実施例の光情報記録媒体は、記録層3の背面側に中間層14および反射層12を設けたので、多重干渉効果がより高められ、より高い反射率を得ることができる。また、記録層3で発生した熱が反射層12に拡散する中間層14にて抑制することができ、より高い記録感度を得ることができる。

【0062】なお、上記第1実施例の光情報記録媒体においては、主として記録層3が光熱的作用によって非晶

質相と結晶質相との間の変化を利用して情報の記録が行われるものと思われるが、必ずしも非晶質状態と結晶状態との間の変化を記録に利用する必要はなく、何らかの原子配列変化によって光学的性質の変化を起させれば良い。例えば、結晶粒径や結晶形の変化などでも良い。非晶質状態と結晶状態の変化でも、非晶質は完全な非晶質でなく、結晶部分が混在していても良い。また、記録層を多層構造とした場合、各層を形成する原子のうちの一部が移動（拡散、化学反応などによる）することにより、あるいは移動と相変化の両方により記録されても良い。

【0063】以下に、より具体的な実験例を示し、本発明の効果を明らかにする。

【0064】〈実験例1〉直径12cm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を、複数のターゲットを持ち、膜厚の均一性および再現性の良いマグネトロンスパッタリング装置に入れ、基板上に記録層である厚さが約80nmのAu₇₀Ge₃₀の組成の薄膜を形成し、次いでこの薄膜上に紫外線硬化樹脂による保護層を100μmの厚さにスピンコートした。

【0065】上記のように作成したディスクを用いて、下記の条件で情報の記録・再生を行った。まず、ディスクの線速を1.2m/sとし、半導体レーザー（波長780nm）の光を記録が行われないレベル（約1mW）に保った。この光を記録ヘッド中のレンズで集光して基板を通して記録層に照射し、反射光を検出することによって、トラッキング用の案内溝上に光スポットの中心が一致するように記録ヘッドを駆動した。このようにしてトラッキングを行いながら、さらに記録層上に焦点が来るように自動焦点合わせを行い、レーザー光を照射してビットを形成した。続いて、記録時と同じようにトラッキングと自動焦点合わせを行いながら、記録が行われた低パワーの半導体レーザー光で反射光の強弱を検出し情報を再生した。

【0066】本実験例では、再生光パワーを1mWとしたときに、約1.3Vの信号強度が得られた。これは市販のCDとはほぼ同じレベルである。また、記録パワーを7mWとし、周波数196KHzの信号（11T信号）を記録したときに、約70%の信号変調度を得られた。

【0067】ディスクから上記の方法で記録を行ったトラックを含む小片を切り出し、これをテトラヒドロフランに浸してポリカーボネートを溶かし、記録層のみを取り出した。これを透過電子顕微鏡により観察した結果、未記録部分は結晶状態、記録部分は非晶質状態であった。また、記録済みのトラックを含む小片から記録層のみを除去して走査電子顕微鏡により観察した。その結果、記録部分の基板の変形を確認した。このように、記録層の原子配列変化および基板変形の両方を起すことによって記録を行い、大きな信号変調度を得ることは、本発明の特徴の1つである。

11

【0068】案内溝上に行ったのと同様の方法で相隣接する溝間に記録を行ったところ、良く似た特性が得られた。ただし、信号変調度は、溝上記録に比べて少し小さくなった。

【0069】本実験例の媒体は、耐環境性にも優れており、気温80℃相対湿度90%の環境下に1000時間置いた後でも、反射率および透過率はほとんど変化しなかった。

【0070】なお、Auの一部または全部を置換してAg, Cu, Alのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。また、Geの一部または全部を置換してSiおよびSnのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。

【0071】また、上記の光情報記録媒体において、基板側から見て記録層の背面側に反射層を設けると、再生出力信号が向上した。また、記録層と上記反射層との間に中間層を設けると、記録感度が向上した。中間層としては、CeO₂, La₂O₃, SiO, SiO₂, In₂O₃, Al₂O₃, GeO, GeO₂, PbO, SnO, SnO₂, Bi₂O₃, TeO₂, Ta₂O₅, Sc₂O₃, Y₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Cr₂O₃, WO₂, WO₃, CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, In₂S₃, In₂Se₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, GeS, GeSe, GeS₂, SnS, SnS₂, SnSe, SnSe₂, PbS, PbSe, Bi₂Se₃, Bi₂S₃, MgF₂, CeF₃, CaF₂, TaN, Si₃N₄, AlN, BN, Si, TiB₂, B₄C, SiC, B, Cのうちの一者に近い組成を持ったもの、およびこれらの混合物を用いたときに、特に効果があった。

【0072】さらに、基板として、ポリカーボネートの代りに、表面に直接案内溝などの信号パターンが形成されたポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂を用いた場合にも、上記とほぼ同様の結果が得られた。

【0073】〈実験例2〉上記実験例1と同様のポリカーボネート基板を多数用意し、各基板ごとに上記実験例1と同様の方法で、Si含有率が異なるSi-Au系記録層を形成し、記録層中のSi含有率が異なる各種のディスクを作製した。ただし、各ディスクとも記録層の厚さは約60nmであり、記録層上には、紫外線硬化樹脂製の保護層を100μmの厚さにスピンコートした。

【0074】下記に、記録層中のSi含有率を種々変更したときの、再生出力信号強度の変化と、記録に必要なレーザパワーの変化とを示す。記録・再生条件および記録・再生方法は、上記実験例1にて説明したと同じである。

【0075】

12

Si含有率 (原子%)	再生出力信号 強度(Volt)	記録レーザ パワー(mW)
3	1.60	記録できず
5	1.55	10
7	1.50	9
10	1.40	7
65	1.20	5
68	1.10	5
70	1.00	5
75	0.95	5

また、上記実験例1と同様のポリカーボネート基板を多数用意し、各基板ごとに上記実験例1と同様の方法で、SiとAuとの相対的比率を25:75と一定にし、B含有率が異なるSi-Au-B系記録層を形成し、記録層中のB含有率が異なる各種のディスクを作製した。ただし、各ディスクとも記録層の厚さは約60nmであり、記録層上には、紫外線硬化樹脂製の保護層を100μmの厚さにスピンコートした。

【0076】下記に、記録層中のB含有率を種々変更したときの、再生出力信号強度の変化と、ノイズレベルの変化とを示す。記録・再生条件および記録・再生方法は、上記実験例1にて説明したと同じである。

【0077】

B含有率 (原子%)	再生出力信号 強度(Volt)	ノイズレベル (dBm)
0	1.35	-60
1	1.35	-62
5	1.30	-65
7	1.20	-65
20	1.10	-65
30	1.00	-65
35	0.95	-65

なお、Auの一部または全部を置換してAg, Cu, Alのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。また、Bの一部または全部を置換してCおよびPのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。また、Bの代わりにSe, Te, Sのうちの少なくとも1元素を添加しても、同様の効果があった。さらに、上記MDで表される元素を添加すると、記録感度が若干向上した。

【0078】その他については、上記実験例1と同様の結果が得られた。

【0079】なお、上記各実施例においては、基板1のほぼ全域にわたって信号パターン5を形成し、情報の追記ができるようにしたが、図10に示すように、基板1の記録領域をROM領域21と追記領域22とに分け、ROM領域21にはROM情報をCDフォーマットに適合したブリットットの形で記録し、追記領域22には上記の信号パターンを形成して情報の追記ができるようにすることもできる。

13

【0080】また、上記各実施例においては、いわゆる追記型CDを例にとって説明したが、ビデオディスク信号を記録可能で、ビデオディスクプレーヤで再生可能なディスクにも応用することができる。

【0081】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光情報記録媒体は、A群元素とB群元素とを主成分とする合金からなる記録層、またはA群元素を主成分とする薄膜とB群元素を主成分とする薄膜との積層体からなる記録層を形成したので、反射率が高く、かつ信号変調度が大きく、さらには耐酸化性に優れている。よって、情報の追記が可能にして、CDプレーヤやビデオレーザディスクプレーヤで情報の再生を行うことができ、かつ耐環境性に優れた光情報記録媒体を提供することができる。

【0082】また、本発明の情報の記録再生方法は、記録層に原子配列変化を生じさせるとともに、基板に熱変形を生じさせるようにしたので、記録部と非記録部の反射率の差が大きく、大きな再生出力信号を得ることができる。

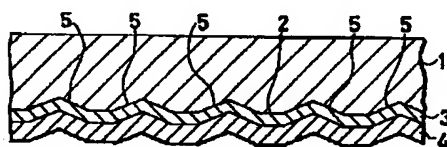
【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

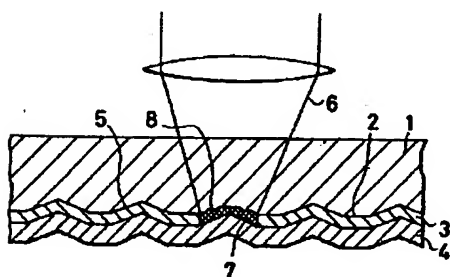
【図2】第1実施例に係る光情報記録媒体の平面図である。

【図3】第1実施例に係る光情報記録媒体の記録再生原理の説明図である。

【図1】



【図3】



14

【図4】第2実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図5】第2実施例に係る光情報記録媒体の記録再生原理の説明図である。

【図6】第3実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図7】第4実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図8】第5実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

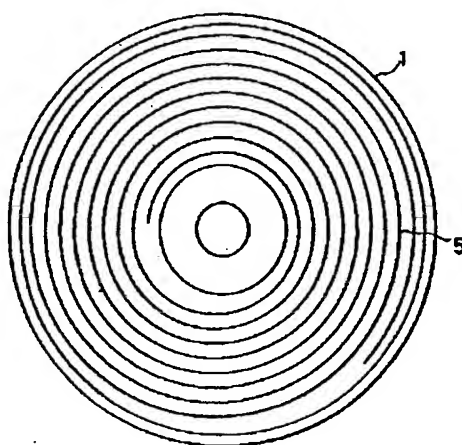
【図9】第6実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図10】他の実施例に係る光情報記録媒体の平面図である。

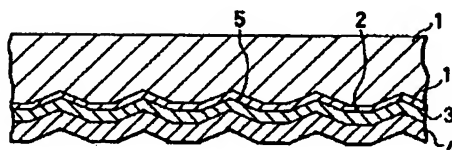
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 信号面
- 3 記録層
- 3 a 第1の薄膜
- 3 b 第2の薄膜
- 4 保護層
- 1 1 熱変形層
- 1 2 光吸収層
- 1 3 反射層
- 1 4 中間層

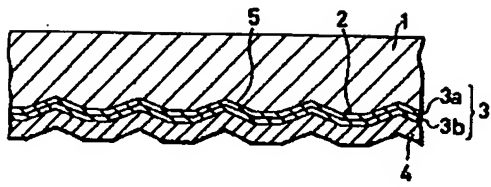
【図2】



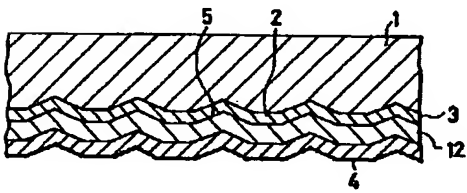
【図6】



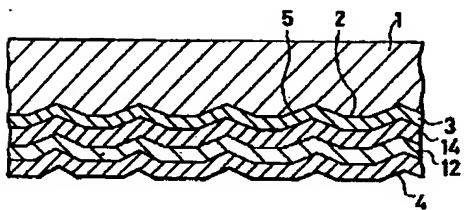
【図4】



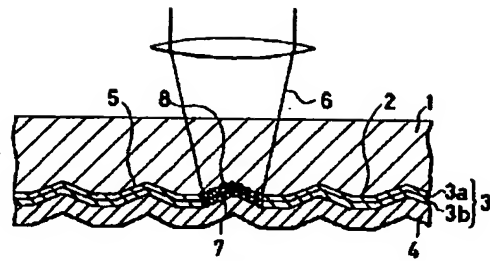
【図7】



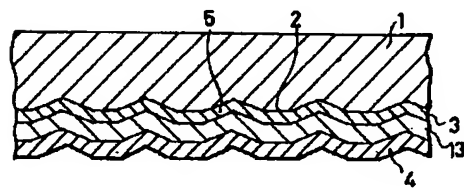
【図9】



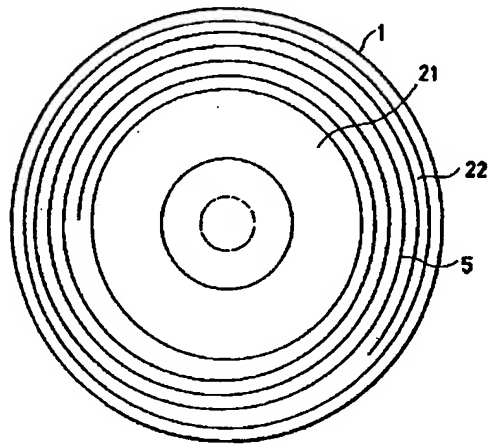
【図5】



【図8】



【図10】



THIS PAGE BLANK (USPTO)